

12. Изучение строения мочевиноформальдегидных смол методом ЯМР ^1H / И.Я.Слоним, С.Г.Алексеева, Я.Г.Урман и др.// Высокомолекулярное соединение, серия А, 1978. Т. 20. № 6. С.1418-1426.

13. Кристьянсон П.Г., Сюльд Т.Ф., Суурпере А.О. Сокоонденсация формальдегида с мочевиной и аминами/ Труды Таллинского политехнического института, 1988. № 677. С.3-13.

УДК 678.632 +674

В.М. Балакин, Н.И. Коршунова, Н.М. Мухин,
Е.В.Хлопова
(Уральский государственный лесотехнический
университет)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОКСОХИМИЧЕСКИХ ФЕНОЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ С ДРЕВЕСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Изучена возможность использования в качестве фенольного сырья при синтезе ФФС технических фенолов, выделенных из растворов фенолятов натрия, полученных обработкой суммарной фенолсодержащей фракции (фенольная, нафталиновая, поглотительная) каменноугольной смолы гидроксидом натрия. Определены состав сырья и оптимальные условия синтеза фенолоспиртов на основе технических фенолов и фенольных фракций. Показано, что ФФС из технических фенолов могут использоваться в качестве связующих древесных композиционных материалов.

Для удовлетворения дефицита синтетического фенола, а также рационального использования ресурсов фенолов, содержащихся в каменноугольной смоле коксохимического производства, предлагается в качестве фенольного сырья при синтезе фенолоформальдегидных олигомеров (ФФО) использовать фенолсодержащие фракции смолы [1,2].

Ранее [1,2] была проведена серия экспериментов по синтезу ФФО резольного типа с использованием в качестве фенольного сырья фенольной каменноугольной фракции и определены технологические параметры синтеза, разработаны способы очистки полученных продуктов конденсации (форконденсатов) от фенольного масла, легких пиридиновых оснований и нафталина. Определен оп-

тимальный состав фенольной фракции, позволяющий получить олигомерные продукты с минимальным содержанием свободных фенола и формальдегида.

Полученные продукты поликонденсации непосредственно могут являться товарным продуктом, так как по свойствам соответствуют фенолоспирту марки Б. ФФО могут применяться также в качестве промежуточного продукта (форконденсата) для синтеза смол различного назначения. Например, полученный на его основе арзамит-раствор и композиционный материал (замазка «Арзамит») по свойствам полностью соответствуют требованиям на эти продукты.

Представляет интерес в качестве фенольного сырья использование при синтезе ФФС технических фенолов, выделенных из растворов фенолятов натрия, полученных обработкой суммарной фенолсодержащей фракции (фенольная, нафталиновая, поглотительная) каменноугольной смолы гидроксидом натрия. Из растворов фенолятов натрия выделяли технические каменноугольные фенолы по схеме, включающей в себя нейтрализацию раствором кислоты, отстаивание сырых фенолов, промывку их водой и обезвоживание. Технические фенолы содержали 97,7 % суммарных фенолов, в том числе фенола 36,6 %, м, п-крезолов 33,7 %.

Для обогащения фенольного сырья легкокипящими фенолами технические фенолы были подвергнуты разгонке на две фракции: ФД-1 с $T_{\text{кип}} = 182-200^\circ\text{C}$ и ФД-2 с $T_{\text{кип}} = 200-210^\circ\text{C}$. Состав этих фракций, полученный методом хроматографического анализа, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика фенолсодержащих фракций

Показатели	Обозначение фракций	
	ФД-1	ФД-2
Температура кипения, $^\circ\text{C}$	182-200	200-210
Молекулярная масса	102	109
Состав фракции, %:		
нафталин	Следы	1,8
пиридиновые основания	1,2	2,2
суммарные фенолы	98,8	96,0
Состав фенольной части, %:		
фенол+крезол,	94,0	68,9
в т. ч. фенол	46,9	17,3
о-крезол	14,3	8,9
м, п-крезол	32,8	42,7
тяжелые фенолы	4,8	27,1
в т.ч. ксиленолы	4,8	14,5

Фракция ФД-1 обогащена фенолом (46,9 %), содержит 32,8 % м, п-крезолов и небольшое количество (4,8 %) тяжелых фенолов. Фракция ФД-2 содержит только 17,3 % фенола, 42,7 % м, п-крезолов и 27,1 % тяжелых фенолов.

Определены состав сырья и оптимальные условия синтеза фенолоспиртов (ФС) на основе технических фенолов и фенольных фракций ФД-1 и ФД-2. Синтезированные фенолоспирты по массовым долям сухого остатка, свободного фенола и щелочи соответствуют требованиям на фенолоспирт марки Б, исключая меньшую растворимость в воде. Композиционные материалы на их основе с минеральным наполнителем – песчано-смоляные бруски (ПСБ), которые согласно ТУ 5-06-1133-87 на фенолоспирт являются моделью минераловатных плит для исследования свойств связующих в лабораторных условиях, имеют необходимую для них механическую прочность.

Известно, что в производстве масс древесных прессовочных и слоистых пластиков с древесным наполнителем в качестве пропиточных применяются фенолоформальдегидные лаки марок ЛБС. Все образцы синтезированных фенолоспиртов при комнатной температуре неограниченно растворяются в органических растворителях – этаноле, изопропанол, ацетоне и, следовательно, могут применяться как лаки.

Нами исследована возможность использования фенолоспиртов (дополнительно растворенных в изопропиловом спирте) как связующих для композиционных материалов с древесным наполнителем – масс древесных прессовочных (МДП). В качестве наполнителя применяли отсев древесной стружки смеси хвойных и лиственных пород, проходящий через сито с размером ячеек 1,3 мм и задерживающийся на сите с размером ячеек 0,5 мм. Содержание связующего в МДП по сухому остатку составляло 25 %. Осмоленный древесный наполнитель для удаления влаги и летучих выдерживали на воздухе в рассыпанном состоянии в течение 24 час. Образцы МДП изготавливали методом горячего прессования при температуре 150 °С, давлении 60 МПа, с выдержкой под давлением. Свойства образцов МДП приведены в табл.2.

По данным табл.2 видно, что образцы имеют хорошую текучесть, все другие свойства соответствуют требованиям ГОСТ 11368-89 на МДПО-Б, а по прочности при изгибе образцы ФД-1 и ФД-3 существенно превосходят их.

С использованием в качестве фенольного сырья фракции ФД-1 были синтезированы образцы основы лака и после отстаивания и удаления водной фазы с последующим растворением в изопропиловом спирте получены образцы лака типа ЛБС. Свойства образцов основы лака, лака и композиционных материалов на их основе (МДПО-Б в виде стандартных брусков и дисков) приведены в табл.3.

Таблица 2

Свойства образцов МДПО-Б

Показатели	По ГОСТ 11368-89	Связующее на фенольной фракции		
		ФД-1	ФД-2	ФД-3
Массовая доля влаги и летучих веществ, %	6-10	7,9	8,6	7,4
Плотность образцов, кг/м ³	1320-1380	1337	1330	1214
Водопоглощение образцов в холодной воде за 24 ч, %	Не более 3,5	3,9	5,2	2,4
Прочности при статическом изгибе образцов, МПа	Не менее 49	71	51	64
Текущность по диску, диаметр, мм		88,5	79,2	85,0
Предел текучести, МПа		1,23	2,05	1,49

Синтез проводили на основе фракции ФД-2 с частичной заменой ее (в расчете на фенол) на 15% синтетического фенола.

Таблица 3

Свойства основы лака типа ЛБС, лака и МДПО-Б на их основе

Показатель	Образец	
	Контроль	Эксперимент
Свойства основы лака		
Массовая доля сухого остатка, %	66-70	64-74
Массовая доля свободного фенола, %	11-13	9-12
Массовая доля свободного формальдегида, %	15,2	10,7
Время желатинизации, с	79	30-120
Свойства лака		
Массовая доля сухого остатка, %	48-50	48-56
Вязкость по ВЗ-4, с	18-45	19-30
Свойства МДПО-Б		
Плотность, г/см ³	1,258	1,266-1,290
Прочность при изгибе, МПа	59,0	71-72
Водопоглощение за 24 ч, %	6,7	6,4

Синтез лака ЛБС на синтетическом феноле

Свойства всех образцов основы лака, лака ЛБС и МДПО-Б на его основе по основным показателям соответствуют свойствам контрольных образцов и требованиям ГОСТов на эти продукты. Следовательно, фенольная фракция ФД-1, выделенная из технических каменноугольных фенолов, пригодна для синтеза ФФО и ее использование в качестве фенольного сырья может быть экономически выгодным.

Литература

1. Трянина Л.А., Пермязова Т.А., Коршунова Н.И., Балакин В.М. Синтез и исследование свойств фенолоспиртов на основе фенольной фракции каменноугольной смолы// Девятая международная конференция молодых ученых «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». Тезисы докладов/ Казань. Казанский технологический университет, 19-21.05.98. С.24.

2. Балакин В.М., Коршунова Н.И., Кокшаров В.Г. и др. Использование фенольной фракции каменноугольной смолы в качестве фенольного сырья при синтезе фенолоформальдегидных смол// Экологические проблемы и химические технологии: Сб. науч. тр. инженерно-экологического факультета/ Урал. гос. лесотехн. акад. Екатеринбург, 2000. С. 189-192.

УДК 662.749

В.М. Балакин, С.В. Герасименко, Ю.И. Литвинцев
(Уральский государственный лесотехнический
университет)

ИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛАКОВ БАКЕЛИТОВЫХ МАРКИ ЛБС НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКИХ КОКСОХИМИЧЕСКИХ ФЕНОЛОВ

Изучена возможность использования технических фенолов для синтеза бакелитовых спирторастворимых лаков типа ЛБС. Показано, что для изготовления изоляционных рулонных стеклопластиков марки РСТ эффективно применение лаков ЛБС-ТФ, для электроизоляционных пластиков (гетинакс, текстолит) возможно применение лака ЛБС-ДФ на основе дистиллированных фракций.

Фенолы широко используются в производстве лаков, синтетических смол, пластификаторов, ПАВ, ядохимикатов и др.

Фенольные смолы и пластмассы применяют в основном в тяжелой, электротехнической и строительной промышленности. На их основе готовят клеи и связующее для производства ДВП, водостойкой фанеры и эффективных абразивных материалов.